Ueber Imidoäther des Trimethylencyanids und deren Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

RUDOLF DIETZ

AUS NEUWIED a. Rh.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

1888

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0048

Die Säurenitrile oder Alkylcyanide zeichnen sich durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit aus. So werden dieselben beim Behandeln mit wässeriger Salzsäure oder Alkalien in Säuren übergeführt, durch Addition von Schwefelwasserstoff bilden sie Thioamide, durch Reduktion der Nitrile mit Zink und Schwefelsäure entstehen Aminbasen, mit Hydroxylamin vereinigen sich dieselben zu Amidoximen. Ausser diesen Reaktionen gewann eine andere mit Alkohol und Salzsäuregas ein um so grösseres Interesse, als dadurch nicht nur eine bis dahin unbekannte neue Körperklasse erhalten wurde, sondern auch weil letztere geeignet war, einen weiteren Aufschluss zu verschaffen über die Art der Säurebildung aus Nitrilen.

Schon im Jahre 1878 liessen H. Bekurtz und R. Otto[1]) auf ein Gemisch von Nitril und Alkohol Salzsäuregas einwirken und gelangten zu zusammengesetzten Aethern. Diese Forscher hatten aber das eigentliche Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt.

Erst Pinner und Klein[2]) erhielten, als sie in ein Gemisch von Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas einleiteten, einen eigenthümlichen krystallisirten Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NOCl_2$, welchem folgende Konstitution zukommen musste:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\O\,C_4H_9\,H\,Cl.\\Cl\end{cases}$$

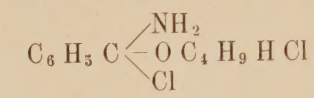
Diese Verbindung ist so entstanden, dass zuerst zwei Moleküle Salzsäure sich zu einem Molekül Benzonitril addirt haben und ein Körper:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\Cl\\Cl\end{cases}$$

---

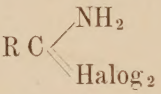
[1]) Ber. d. chem. Ges. IX, 1590.
[2]) „ „ „ „ X, 1890, XI, 3.

entstand, welcher sich mit dem zugleich vorhandenen Isobutylalkohol zu der Verbindung:



umsetzte.

Dass in der That bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffgasen auf Nitrile Körper von der allgemeinen Formel:



entstehen, ist experimentell bewiesen.

So haben im Jahre 1867 Eugler[1]) aus zwei Molekülen Bromwasserstoff und einem Molekül Propionitril und zu gleicher Zeit Henry[2]) aus Jodwasserstoff und Acetonitril, später Pinner und Klein[3]) aus Chlorwasserstoff und Benzonitril krystallisirte Verbindungen von obiger Zusammensetzung dargestellt, Körper, welche nach unserer heutigen Auffassung als Amidchloride bezw. -bromide und Jodide bezeichnet werden.

Später stellte Wallach[4]) solche Amidchloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide dar und unterzog dieselben einer genauen Untersuchung. Er wies in einer umfangreichen Arbeit nach, was schon Gerhard[5]) vor Jahren als Vermuthung ausgesprochen, dass das Phosphorpentachlorid nicht, wie früher angenommen, dem Phosphorsäureanhydrid analog, wasserentziehend wirke, sondern, dass das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt und so Amidchloride gebildet würden. Er zeigte ferner, dass diese beim Erwärmen durch aufeinanderfolgende Abspaltung von einem bezw. zwei Molekülen Salzsäuregas zuerst in Imidchloride und dann in Nitrile übergehen und kennzeichnete den Vorgang durch folgende Gleichungen:

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1867, 506.
[2]) Société chimiq. 2, VII, 85.
[3]) Ber. d. chem. Ges. X, 1891.
[4]) Annal d. Ch. u. Ph. 184, 1.
[5]) „ „ „ „ „ 108, 214.

$$RC\,O\,NH_2 + P\,Cl_5 = RC\,Cl_2\,NH_2 + PO\,Cl_3$$

1. $RC\,Cl_2\,NH_2 - H\,Cl = RC\,Cl\,NH$
2. $RC\,Cl\,NH - H\,Cl = RC\,N.$

Aus diesem Verhalten wurde mit Recht geschlossen, dass umgekehrt diese Nitrile beim Behandeln mit Salzsäuregas ebenfalls dasselbe successive aufnehmend, zuerst Imidchloride und dann Amidchloride bilden. Dieselben werden daher auch als erste Zwischenprodukte beim Uebergang der Nitrile in Säuren angesehen, obschon man sie bei dieser Reaktion nicht hat erhalten können. Die weitere Säurebildung aus diesen erklärte man, dass dieselben mit Wasser in Wirkung treten und in Säureamide und Säuren übergingen nach folgenden Gleichungen:

$$R\,C\begin{cases}NH_2\\Cl_2\end{cases} + H_2O = R\,R\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + 2\,H\,Cl$$

$$R\,C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + H_2O = R\,C\begin{cases}OH\\O\end{cases} + NH_3$$

Weil man bis dahin nur Säureamide wirklich dei der Ueberführung der Nitrile in Säuren hat erhalten können, wurde diese Reaktion in dieser Form lange Zeit allgemein anerkannt.

Dass dieselbe nicht in dieser einfachen Weise vor sich geht, ist durch den von Pinner und Klein dargestellten Körper:

$$C_6\,H_5\,N\begin{cases}NH_2\\O\,C_4\,H_9\\Cl\end{cases}$$

bewiesen.

Dadurch, dass genannte Forscher das Benzamidochlorid, nicht bei Gegenwart von Wasser, sondern von Alkohol entstehen liessen, ist es gelungen, das sonst nicht zu erhaltende Zwischenprodukt:

$$C_6\,H_5\,C\begin{cases}NH_2\\OR\\Cl\end{cases}$$

darzustellen, welches durch Einwirkung des Alkohols auf das Chlorid im Sinne folgender Gleichung aufzufassen ist:

$$C_6\,H_5\,C\begin{cases}NH_2\\Cl\\Cl\end{cases} + C_4\,H_9\,OH = C_6\,H_5\,C\begin{cases}NH_2\\O\,C_4\,H_9\\Cl\end{cases} + H\,Cl$$

Demgemäss bezeichneten genannte Forscher diese Verbindung als Phenylchloramidoisobutyläther.

Erst beim Behandeln mit Wasser geht derselbe in den entsprechenden Aether über:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\O\,C_4H_9\\Cl\end{cases} + H_2O = NH_4Cl + C_6H_5C\begin{cases}O\\O\,C_4H_9.\end{cases}$$

Dabei ist jedoch anzunehmen, dass analog dem Uebergang der Nitrile in Amidchloride auch hier nicht sofort Aether gebildet werden, sondern, dass successive erst das zweite Chloratom, dann die Amidgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, welcher Körper, wie alle, welche zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, Wasser abspaltet und dadurch in den Säureäther übergeht:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\O\,C_4H_9\\Cl\end{cases} + H_2O = C_6H_5\begin{cases}NH_2\\O\,C_4H_9\\OH\end{cases} + HCl$$

$$C_6H_5C\begin{cases}NH_2\\O\,C_4H_2\\OH\end{cases} + H_2O = C_6H_5C\begin{cases}OH\\O\,C_4H_9\\OH\end{cases} + NH_3$$

$$C_6H_5C\begin{cases}OH\\O\,C_4H_9\\OH\end{cases} - H_2O = C_6H_5\begin{cases}O\\O\,C_4H_9.\end{cases}$$

Wegen der Analogie zwischen Alkohol und Wasser ist diese Auffassung auf die Säurebildung aus Nitrilen übertragen und so erklärt worden, dass die dreifache Bindung des Stickstoffs mit dem Koklenstoff nacheinander gelöst, bis Trennung von Kohlenstoff erfolgt im Sinne der Gleichungen:

1) $$RCN + HCl = RC\begin{cases}NH\\Cl\end{cases}$$

2) $$RC\begin{cases}NH\\Cl\end{cases} + HCl = RC\begin{cases}NH_2\\Cl\\Cl\end{cases}$$

3) $$RC\begin{cases}NH_2\\Cl\\Cl\end{cases} + H_2O = RO\begin{cases}NH_2\\OH\\Cl\end{cases} + HCl$$

4) $$R\,C\begin{cases}NH_2\\OH\\Cl\end{cases} + H_2O = RC\begin{cases}NH_2\\OH\\OH\end{cases} + HCl$$

5) $$R\,C\begin{cases}NH_2\\OH\\OH\end{cases} + H_2O = RC\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + NH_3$$

Dieser Körper geht dann durch Wasserabspaltung in die Säure über:

6) $$R\,C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} - H_2O = RC\begin{cases}O\\\\OH.\end{cases}$$

Dass die Säuren wirklich als Trihydroxylderivate von der Formel $R\,C(OH)_3$ aufgefasst werden müssen, ist ferner dadurch bewiesen, dass die obiger Formel entsprechenden Aether in der That bekannt sind.

So haben schon Williamson und Kay[1]) durch Behandeln von Chloroform und Natriumalkoholat den Methenyltriaethyläther:

$$CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

später Deutsch[2]), Wichelhaus und Ladenburg[3]) aus Chloroform absoluten Alkohol und Natrium, Pinner[4]) aus salzsaurem Formimidoäther und Genther[5]) aus ω trichloraethan und Natriumalkoholat den Aethenyltriaethyläther $CH_3\,C(OC_2H_5)_3$ dargestellt.

Die obenerwähnten Säuren von der Formel $R\,C(OH)_3$ sind jedoch nicht existenzfähig, sondern spalten bei der Entstehung Wasser ab, um in Verbindungen vom Typus R C O OH überzugehen, und man bezeichnet allgemein nicht die Gruppe

— $C(OH)_3$ sondern die Gruppe

— C O OH, die Carboxylgruppe, als die für organische Säuren charakteristische.

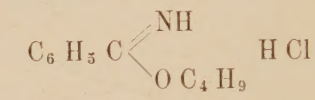
Die erwähnten gechlorten Zwischenprodukte sind sehr unbeständige Verbindungen, so dass sie nur unter Beobachtung

---

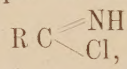
[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. 92, 346.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 12, 116.
[3]) Annal. d. Chem. u. Ph. 152, 164.
[4]) Ber. d. chem. Ges. XVI, 356.
[5]) Zeitsch. f. Chem. 1871, 128.

gewisser Vorsichtsmassregeln erhalten werden können. Auch der salzsaure Phenylchloramidoäther ist ebenfalls nur unter Bedingungen darzustellen und seine Zusammensetzung nur sofort nach seiner Enstehung zu ermitteln.

Seine Unbeständigkeit erklärt sich daraus, dass er, wie die Amidchloride, sehr leicht Salzsäure abspaltet, um in eine Verbindung

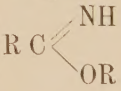


überzugehen.

Dieser Körper ist ziemlich beständig und ist aufzufassen als Imidchlorid  in dem das Chlor durch den Alkoholrest: $O C_4 H_9$ ersetzt ist, oder als Säureäther, in dem das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Imidgruppe NH vertreten ist. Demgemäss wurde er auch als salzsaurer Benzimidoisobutyläther bezeichnet.

Derselbe eröffnete durch seine ausserordentliche Reaktionsfähigkeit, welche durch die Labilität der Imidgruppe sowohl als der Oxalkylgruppe bedingt wird, den Endeckern die Möglichkeit, eine ganze Reihe interessanter Derivate darzustellen.

Grössere Wichtigkeit erlangte diese neue Verbindung dadurch, dass die Reaktion von Salzsäuregas auf Nitrile bei Gegenwart von Alkoholen als eine allgemeine erkannt wurde. Denn schon Pinner und Klein stellten aus einer grossen Anzahl von Nitrilen die entsprechenden Imidoäther vom Typus



dar.

Vor allem trug zum Beweise der allgemeinen Anwendbarkeit der Reaktion der Umstand bei, dass es gelang, aus dem Hauptrepräsentanten der Nitrile, der Blausäure, den Formimidoäther zu gewinnen.

Bei den ersten Versuchen[1]) entstanden bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf wasserfreie Blausäure und absolutem Alkohol, Salmiak, Chloräthyl, Ameisensäureäther,

[1]) Ber. d. chem. Ges. XVI, 352, 1643, 1655.

Diaethylglyoxylsäureamid und Diaethylglyoxylsäureäther. Nachdem durch die äusserst schwierige Feststellung und Identificirung dieser Menge Reaktionsprodukte bewiesen, dass sich kein Formimidoäther gebildet, wurde die Methode der Darstellung geändert und gefunden, dass derselbe nur unter Beobachtung besonderer Bedingungen und Vorsichtsmassregeln erhalten werden kann.

Der Formimidoäther übertraf an Reaktionsfähigkeit sämmtlich früher dargestellte Imidoäther und wurden gerade aus diesem die verschiedenartigsten Derivate gewonnen.

Die Imidoäther sind schwache Basen, welche sich leicht zersetzen. Einige lassen sich unzersetzt destilliren, die meisten jedoch zerfallen beim Erwärmen in Nitril und Alkohol:

$$R\,C\begin{cases}NH\\OR\end{cases} = R\,C\,N + R\,O\,H.$$

Ihre Salze sind an trockener Luft beständig, weshalb dieselben ausschliesslich zu Reaktionen verwandt werden.

Mit Wasser, in denen sie sich anfangs klar lösen, zersetzen sie sich, zumal beim Erwärmen, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säureäther und Ammoniumsalz:

$$R\,C\begin{cases}NH\\OR\end{cases} H\,Cl + H_2\,O = R\,C\begin{cases}O\\OR\end{cases} + NH_4\,Cl$$

Beim Erwärmen der trockenen salzsauren Salze zerfallen sie in Säureamid und Alkylchlorid:

$$R\,C\begin{cases}NH\\OR\end{cases} H\,Cl = R\,C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + R\,Cl.$$

Wässriges Ammoniak zerlegt dieselben zuerst in freien Imidoäther, welcher sich dann mit Wasser zu Säureamid und Alkohol umsetzt:

$$R\,C\begin{cases}NH\\OR\end{cases} H\,Cl + NH_4\,OH = R\,C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + R\,O\,H + NH_4\,Cl.$$

Alkoholisches Ammoniak wirkt in der Weise, dass ebenfalls zuerst freier Imidoäther gebildet wird und Salmiak sich ausscheidet. Der erstere geht dann durch das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch Austausch der Oxalkylgruppe gegen

die Amidgruppe in Amidin über, welches als stärkere Base den Salmiak zerlegt, sich selbst in salzsaures Salz verwandelnd. Daher kommt es, dass der zuerst ausgeschiedene Salmiak allmählig wieder vollständig verschwindet:

$$RC\begin{cases}NH\\OR\end{cases}HCl + NH_3 = RC\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}HCl + ROH.$$

Primäre Aminbasen erzeugen substituirte Amidine. Es entstehen jedoch nicht, wie angenommen werden müsste, monoalkylirte, sondern dialkylirte Amidine und zwar symmetrisch substituirte, indem nicht nur die Alkoholgruppe gegen den Aminrest, sondern auch der Wasserstoff der Imidgruppe gegen ein Alkylrest ausgetauscht wird:

$$RN\begin{cases}NH\\OR\end{cases} + 2RNH_2 = RC\begin{cases}NR\\NHR\end{cases} + NH_3 + ROH.$$

Mit secundären Aminbasen geben die Imidoäther, da hierbei der Wasserstoff der Imidgruppe intact bleiben muss, nur durch Austausch der Alkoholgruppe gegen den Aminrest ebenfalls dialkylirte Amidine aber unsymmetrisch substituirte:

$$RC\begin{cases}NH\\OR\end{cases} + NHR_2 = RC\begin{cases}NH\\NR_2\end{cases} + ROH.$$

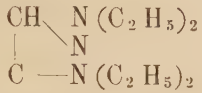
Nur der Formimidoäther verhielt sich abweichend. Bei der Einwirkung von Diaethylamin auf salzsauren Formimidoäther erhielt Pinner[1]) gegen alles Erwarten ausser assymmetrischem Diaethylformamidin eine salzsaure Base, die sich nur in Form ihres Platinsalzes analysiren liess. Die Zusammensetzung des letzteren wurde als der Formel: $C_{20}H_{44}N_6PtCl_6$ entsprechend erkannt. Daraus ergab sich, dass ein Doppelsalz: $(C_{10}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$ vorlag, d. i. also für die freie Base folgende Formel: $C_{10}H_{21}N_3$. Die Reaktion musste nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2CHNHOC_2H_5HCl + 3(C_2H_5)_2NH = (C_2H_5)NHHCl + 2C_2H_5OH + NH_3 + C_{10}H_{21}N_3HCl.$$

---

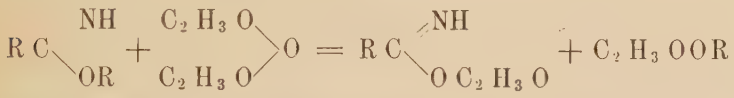
[1]) Ber. d. chem. Ges. XVI, 1649.

Die Constitution dieses Körpers wurde mit ziemlicher Sicherheit als folgende festgestellt:[1])



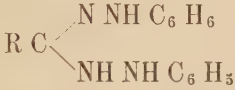
Tertiäre Aminbasen sind ohne Einwirkung auf salzsauren Imidoäther. Es findet nur in Folge der stärkeren Basizität der Amine eine Umlagerung in salzsaures Triamin und freien Imidoäther statt.

Essigsäureanhydrid bewirkt bei der Einwirkung auf Imidoäther einen Austausch der Alkoholgruppe gegen den Essigsäurerest und liefert Imidoacetate:

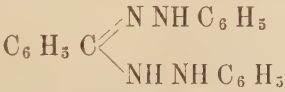


Einige Imidoäther jedoch zerfallen bei dieser Reaktion vollständig.

Mit Phenylhydrazin entstehen Verbindungen von der Zusammensetzung:

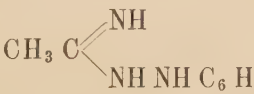


welche den Namen Azidine erhielten. Dieselben sind aber äusserst schwierig und in sehr schlechten Ausbeuten darzustellen. Bis jetzt sind das Benzenyldiphenylazidin[2])



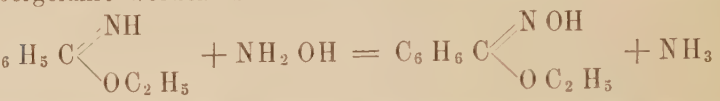
und das diesem analoge Methenyldiphenylazidin erhalten worden.

Aus Acetimidoäther entsteht nur ein monophenylirtes Produkt das Aethenylphenylazidin[3])



[1]) Ber. d. chem. Ges. XVII, 179.
[2]) „ „ „ „ XVII, 183.
[3]) „ „ „ „ XVII, 2003.

Mit Hydroxylamin und Benzimidoäther wurde der Benzoximidoäther[1]) erhalten, indem die Imidgruppe in die Oximidgruppe übergeführt worden ist:



Derselbe wurde von Lossen[2]) als identisch mit dem von ihm schon früher auf anderem Wege dargestellten und als Aethylhydroxamsäure bezeichneten Körper erkannt.

Wie schon erwähnt, entstehen aus salzsaurem Imidoäther und alkoholischem Ammoniak oder Aminbasen Amidine bezw. substituirte Amidine.

Diese Körperklasse von der allgemeinen Formel:

in welcher der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt sein kann, ist schon lange bekannt.

Wallach[3]) hat für dieselbe die Bezeichnung „Amidine“ eingeführt, welcher Name allgemein angenommen worden ist.

Derselbe bezog die Amidine auf Säureamide, in denen das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Imidgruppe N H vertreten ist. Dieselben sind sämmtlich einsäurige Basen, die meistens nur in ihren Salzen beständig sind. Die freien Basen gehen gewöhnlich durch Wasseraufnahme in die Säureamide über.

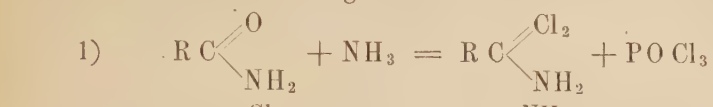
Den ersten Vertreter dieser Körperklasse stellte Strecker[4]) durch Erhitzen von Acetamid dar, welcher von ihm Acediamin benannt wurde, das Acetamidin der heutigen Auffassung.

Später wurden die Amidine auf die verschiedenartigste Weise erhalten, und so eine Reihe allgemeiner Darstellungsmethoden aufgefunden.

---

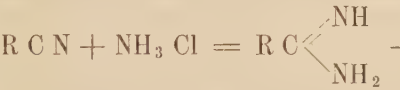
[1]) Ber. d. chem. Ges. XVII, 185.
[2]) „ „ „ „ XVII, 1587.
[3]) Annal. d. Chem. u. Ph. 214, 256.
[4]) Annal. d. Chem. u. Ph. 103, 321.

Wallach[1]) stellte dieselben durch succesives Behandeln der Säureamide durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak dar, wobei zuerst Amidchloride gebildet werden:



Bernthsen[2]) erhielt dieselben durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Thioamide und Isothioamide:

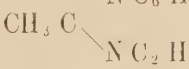
und gab später eine neue Darstellungsmethode durch Erhitzen von Nitrilen mit Chlorammonium oder salzsauren Aminbasen[3])



A. W. Hofmann[4]) hatte schon früher durch aromatische Reste substituirte Amidine nach einer allgemein anwendbaren Reaktion dargestellt und zwar durch Behandeln von Säuren, oder besser Säureaniliden und aromatischen Aminen mit Phosphortrichlorid, wobei letzteres nur wasserentziehend wirkt.

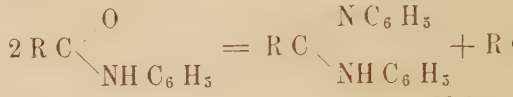
So stellte er unter Andern das Aethenyldiphenylamidin dar:

Aus dieser Verbindung gelang es genanntem Forscher mit Jodaethyl ein interessantes Amidin, in dem alle Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind, darzustellen und zwar das Aethenylaethyldiphenylamidin

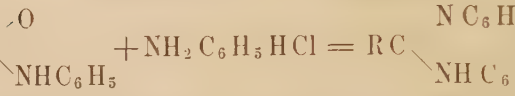


[1]) Annal. d. Chem. u. Ph. 184, 121, 290.
[2]) „ „ „ „ „ 184, 321.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 11, 1756.
[4]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 161.

Ferner fand Wallach[1]), dass beim Einleiten von Salzsäuregas in Anilide oder beim Erhitzen von Aniliden mit salzsauren Salzen der Aniline Amidine gebildet würden:



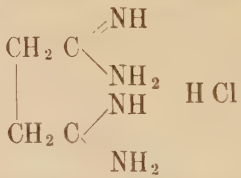
I. $2\,RC(=O)NHC_6H_5 = RC(=NC_6H_5)NHC_6H_5 + RCOOH.$



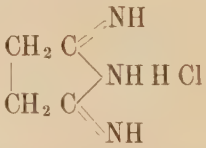
II. $RC(=O)NHC_6H_5 + NH_2C_6H_5HCl = RC(=NC_6H_5)NHC_6H_5\,HCl + H_2O$

Nachdem nun Pinner und Klein die Methode zur Darstellung der Amidine aus Imidoäther und alkoholischem Ammoniak gefunden, stellten dieselben eine Reihe der verschiedensten Amidine dar.

Eine von den übrigen Amidinen abweichende bemerkenswerthe Erscheinung beobachtete Pinner bei dem aus Succinimidoäther und Ammoniak erhaltenen Succinamidin[2])

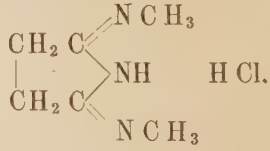


Er fand, dass dasselbe durch Umlösen aus Wasser in Salmiak und einen Körper:



Succinimidin, gespalten wurde, welcher Uebergang dem des Bernsteinsäureamids in das Imid analog ist.

Ebenso lieferte Methylamin nicht das erwartete Tetramethylsuccinamidin, sondern dimethylirtes Succinimidin:



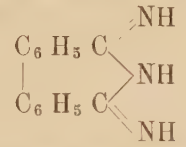
[1]) Ber. d. chem. Ges. 15, 208.
[2]) „ „ „ „ XVI, 362.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung studirte genannter Forscher das Verhalten der Amidine gegen Reagentien, und stellte fest, dass dieselben wohl geeignet sind, interessante Derivate zu liefern.

So reagiren die Amidine mit Essigsäureanhydrid mit grosser Leichtigkeit in der verschiedensten Weise.

Die Versuche sind alle in derselben Weise ausgeführt worden. Aequivalente Mengen salzsauren Amidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats wurden mit soviel Essigsäureanhydrid, dass die Masse einen dicken Brei bildete, versetzt und dann das mit einer langen Röhre verbundene Gefäss während ein bis zwei Stunden bis zum gelinden Sieden erhitzt.

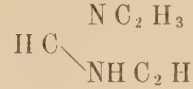
Das zuerst angewandte Benzamidin[1]) wurde in einen Körper:



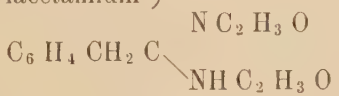
verwandelt, welcher durch Austritt von einem Molekül Ammoniak aus zwei Molekülen Amidin entstanden ist und Dibenzimidin benannt wurde.

Dieses unerwartete Resultat gab die Veranlassung, auch andere Amidine mit Essigsäureanhydrid zu behandeln. Die einfachste Reaktion, nämlich der Austausch von ein oder zwei Atomen Wasserstoff durch den Acetylrest, ist nur bei sehr wenigen Amidinen beobachtet worden.

In dieser Weise verlief die Reaktion beim Formamidin und Phenylacetamidin, welche Diacetylformamidin[2])



und Diacetylphenylacetamidin[3])



lieferten.

[1]) Ber. d. chem. Ges. XI, 8.
[2]) „ „ „ „ XVI, 1659, XVII, 171.
[3]) Luckenbach Inauguraldissert.

Aber schon beim Formamidin entstand zum Theil eine Verbindung $C_8 H_{11} N_3 O_3$ und beim Acetamidin, Propionamidin und Capronamidin wurden überhaupt keine Acetylverbindungen erhalten. Dieselben lieferten eigenthümliche Körper, so das Acetamidin die Verbindungen $C_8 H_{11} N_3 O$ und $C_6 H_8 N_2 O$ und das Propionamidin die Verbindung $C_8 H_{13} N_3$ [1]).

Dieselben sind als Condensationsprodukte aus zwei Molekülen Amidin unter Austritt von Ammoniak entstanden aufzufassen, deren Constitutionen jedoch noch nicht festgestellt sind. Aus Capronamidin wird durch Abspaltung von einem Molekül Ammoniak aus einem Molekül Amidin Capronitril gebildet.

Ausser Essigsäureanhydrid wurde Benzamidin der Einwirkung von Hydroxylamin ausgesetzt und so analog der Reaktion auf Imidoäther ein Benzoxamidin [2]) erhalten von der Zusammensetzung

$$C_6 H_5 C \begin{matrix} NOH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$$

welches identisch ist mit der von Tiemann [3]) durch Addition von Hydroxylamin zu Benzonitril dargestellten und als Benzamidoxim bezeichneten Verbindung.

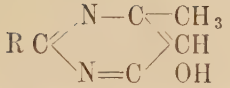
Eine weitere Verbindungsklasse der Amidine erhielt Pinner [4]), als er auf dieselben Acetessigäther einwirken liess. Er zeigte, dass die Reaktion bei allen zur Verwendung gelangten Amidine, ausser Formamidin, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung vor sich gehe und dass Körper von der Zusammensetzung $RC_5 H_5 N_2 O$ entstehen nach folgender Gleichung:

$$CH_3 CO CH_2 CO O C_2 H^5 + R C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix} = R C_5 H_5 N_2 C$$
$$+ C_2 H_5 OH + H_2 O.$$

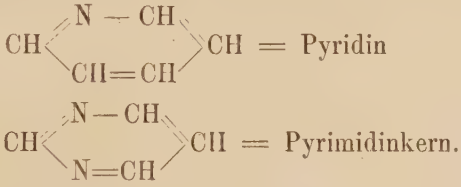
Die Constitution dieser Körper ist nachgewiesen worden und durch folgende Formel auszudrücken:

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XVII, 176.
[2]) „ „ „ „ XVII, 185.
[3]) „ „ „ „ XVII, 128.
[4]) „ „ „ „ XVII, 2519, XVIII, 759, 2845.



Diese Verbindungen sind demnach aufzufassen als Derivate einer dem Pyridin analogen Grundsubstanz, welche statt einer in Metastellung zum Stikstoff befindlichen CHgruppe ein Stickstoffatom enthält, weshalb sie als „Pyrimidine“ bezeichnet wurden.



Durch vorliegende Arbeit nun suchte ich einen Beitrag zur Kenntniss dieser interessanten Imidoäther und deren Derivate zu liefern und habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Pinner das Trimethylencyanid nach dieser Richtung hin untersucht.

Experimenteller Theil.

Trimethylencyanid.

Die Darstellung des Trimethylencyanids wurde nach einer etwas veränderten Methode, als die von Henry[1]) angegebene, ausgeführt.

600 gr Trimethylenbromid wurden mit 1440 gr 85% Alkohol zu einer klaren Lösung gemischt und mit 440 gr äusserst fein gepulverten Cyankaliums 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter öfterm Umschütteln erhitzt.

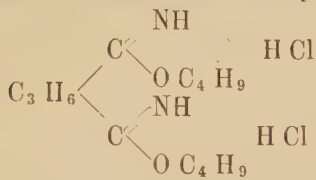
Nachdem darauf die Flüssigkeit von dem sich gebildeten ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt war, wurde der Alkohol zum grössten Theil aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten, abweichend von der Henry'schen Methode, mit dem gleichen Volum Aether versetzt und kräftig umgeschüttelt. Nach kurzer Zeit hatte sich die klare fast farblose ätherisch alkoholische Flüssigkeit von der dunkel gefärbten wässerigen Lösung getrennt. Erstere wurde abgehoben und durch Destillation aus dem Wasserbade von Alkohol und Aether befreit. Der Rückstand wurde direkt der fractionirten Destillation unterworfen und das bei 276° übergehende Trimethylencyanid gesammelt.

Obgleich dasselbe in Aether unlöslich und in Wasser löslich, so ist es doch in einem Gemisch von Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser. Deshalb geht beim Schütteln des ersten Destillationrückstandes mit Aether, welcher die in demselben enthaltene geringe Menge Alkohol aufnimmt, das Trimethylencyanid vollständig in die ätherisch akoholische Lösung.

Die Ausbeute an reinem Cyanid betrug 240 gr, welches Gewicht 85% der theoretischen Ausbeute entspricht.

[1]) Bulletin société chimique 43, 618.

Salzsaurer Glutarimidoisobutyläther.



In das Gemisch von einem Molekül Trimethylencyanid und zwei Molekülen Isobutylalkohol wurde unter Kühlung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und dann das Gefäss gut verschlossen bei Seite gestellt. Die Reaktionsmasse; die in einen dickflüssigen Syrup übergegangen war, fing nach einigen Stunden an langsam zu krystallisiren. Die Krystallisation war am nächsten Tage beendet und die ganze Masse erstarrt. Dieselbe wurde nach dem Zerschlagen des Gefässes zur vollständigen Befreiung von anhängender Salzsäure über Aetznatron und Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt.

Da das Salz nicht umkrystallisirt auch etwa unverändertes Nitril durch Waschen mit Aether nicht entfernt werden konnte, wurde dasselbe ohne Weiteres der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab, dass das Salz der erwartete salzsaure Glutarimidoisobutyläther war.

Analyse.

1. 0,1782 gr Sbst. gaben 0,322 gr Co_2 und 0,1476 gr H_2O = 0,08771 gr C = 49,22 % C und 0,0164 gr H = 9,2 % H.
2. 0,2293 gr Sbst. gaben bei T = 21 ° C und 754 mm B 19,2 cbm N = 0,02168256 gr N = 9,46 % N.
3. 0,1904 gr Sbst. verbrauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsiblerlösung 12,2 cbm = 0,04331 gr Cl = 22,74 % Cl.
4. 0,1636 gr Sbst. gaben 0,150 Ag Cl = 0,03711 gr Cl = 22,68 % Cl.

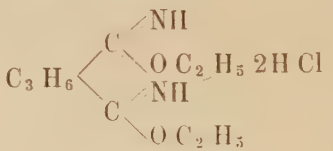
Theorie.			Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{13} = 156	= 49,52		49,22			
H_{28} = 28	= 8,88		9,20			
O_2 = 32	= 10,18					
N_2 = 28	= 8,88			9,46		
Cl_2 = 71	= 22,54				22,74	22,68
315	100,00					

Die Reaktion verläuft also auch hier in der allgemeinen Weise nach folgender Gleichung:

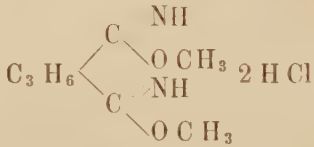
$$C_3H_6(CN)_2 + 2C_4H_9OH + 2HCl = C_3H_6\left(C\begin{<}NH\\OC_4H_9\end{>}\right)_2 2HCl.$$

Der salzsaure Glutarimidoisobutyläther stellt kleine zu Drusen vereinigte Krystallblättchen dar, welche zerfliesslich in Wasser und absolutem Alkokol sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zersetzt sich jedoch schon sehr bald unter Abscheidung von Oeltropfen. In Aether und Benzol ist er unlöslich. Er erweicht bei 110° und fängt dann an sich unter Rothfärbung zu zersetzen ohne geschmolzen zu sein.

Auf gleiche Weise wurde der salzsaure Glutarimidoaethyläther:



und der salzsaure Glutarimidomethyläther:



dargestellt, indem statt Isobutylalkohol, wasserfreier Aethylalkohol und Methylalkohol zur Verwendung gelangte. Dieselben zeigen in ihrer Krystallform und sonstigem Verhalten mit dem Isobutyläther grosse Aehnlichkeit. Nur ist der Methyläther hygroskopischer und leichter zersetzlich. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung von Cyanid und Methylalkohol ist die Reaktion äusserst heftig. Unter bedeutender Erwärmung erstarrt die Masse so schnell, dass ein Einleiten der genügenden Menge Salzsäure unmöglich ist. Es wurde deshalb bei dem zweiten Versuch ein dem Alkohol gleiches Volumen wasserfreien Aethers zugesetzt und unter starker Kühlung und fortwährendem Umschütteln die Reaktion beendet.

Die freien Imidoäther konnten trotz sorgfältigen Arbeitens nicht erhalten werden. Die durch Natronlauge aus den salz-

sauren Salzen abgeschiedenen und gesammelten Oele gaben bei der Analyse verschiedene Zahlen. Stets wurden Substanzen erhalten, welche weniger Kohlenstoff und Stickstoff besassen, als den Imidoäthern entsprechen.

Einwirkung von Wasser auf den salzsauren Glutarimidoäther.

Um das Zersetzungsprodukt des salzsauren Glutarimidosiobutyläthers beim Auflösen in Wasser festzustellen, wurde derselbe in Wasser gelöst und einige Zeit gelinde erwärmt. Es schied sich ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum blieb ein bei 270° siedendes Oel, welches durch die Analyse als Glutarsäureisobutyläther erkannt wurde.

$$C_3 H_6 (CO C_4 H_9)_2$$

Analyse

0,2021 gr Sbst. gaben 0,4754 gr CO_2 und 0,1956 gr $H_2 O$ = 0,12965 gr C = 64,15 % C und 0,02173 gr H = 10,75 % H.

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	= 156	= 63,93	64,15
H_{24}	= 24	= 9,84	10,75
O_4	= 64	= 26,23	—
	244	100,00	

Derselbe bildet eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und wie oben angegeben bei 270° siedet.

Der aus salzsaurem Glutarimidoaethyläther erhaltene Glutarsäureaethyläther ist identisch mit dem von Reboul[1]) dargestellten, zeigt dieselben Eigenschaften und siedet wie dieser bei 237°. Die Zersetzung erfolgt in der den übrigen Imidoäthern analogen Weise im Sinne der Gleichung:

$$C_3 H_6 \left(C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ O C_4 H_9 \end{matrix} \right)_2 2 H Cl + 2 H_2 O =$$

$$C_3 H_6 (C O O C_4 H_9)_2 + 2 N H_4 Cl.$$

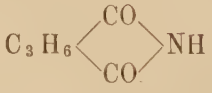
[1]) Annales de chimie et physique 5, 14, 501.

Einwirkung von Wärme auf salzsauren Glutarimidoisobutyläther.

Wie oben erwähnt, erweicht der salzsaure Glutarimidoisobutyläther beim Erwärmen und zersetzt sich bei 110° unter Rothfärbung.

Um die Art dieser Zersetzung kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge des Salzes 6,6747 gr in einem gewogenen Kölbchen, welches mit einer Kältemischung umgebenen U förmigen Vorlage verbunden war, in einem Oelbade langsam auf 130° erhitzt. Die nach der Operation in die Vorlage destillirte Flüssigkeit wurde an ihrem Siedepunkt 68° als Chlorbutyl erkannt. Der Kolbenrückstand betrug 4,741 gr, d. h. die angewandten 6,6747 gr hatten 1,9337 gr verloren = 28,97%. Wäre alles Chlorbutyl, das sich hätte bilden können, überdestillirt, so hätten 58,73% entweichen müssen. Es hatte also eine Abspaltung gerade der Hälfte Chlorbutyl aus dem salzsauren Glutarimidoäther stattgefunden. Die Zersetzung konnte daher nicht analog der anderer Imidoäther verlaufen sein, welche sich glatt in Chloralkyl und Säureamide zerlegen. In Folge dessen befand sich auch in dem Schmelzrückstand kein reines Glutarsäureamid.

Aus dem Rückstand, welcher stark gefärbt war, konnte mit kochendem Benzol ein Körper ausgezogen werden, welcher in feinen dünnen Blättchen krystallisirte. Dieselben waren noch gelblich gefärbt und konnten durch Umkrystallisiren nicht weiss erhalten werden. Der Analyse unterworfen erwiesen sie sich als Glutarsäureimid:



Analyse:

0,1862 gr Sbst. gaben bei T = 19,5° C und 751 mm B 20,7 cbm N = 0,0234531 gr N = 12,54% N

berechnet für	gefunden
$C_5 H_7 N O_2$	
N = 12,30%	12,54%.

Dasselbe zeigt dieselben Eigenschaften wie das von Bernheimer[1]) dargestellte und schon beschriebene Glutarsäureimid, ist in Wasser, Alkohol und kochendem Benzol leicht löslich, in Aether unlöslich, schmilzt bei 151° und ist unzersetzt sublimirbar. Durch Sublimation konnten die aus Benzol ausgeschiedenen noch gefärbten Blättchen rein weiss erhalten werden.

Das Entweichen der Hälfte Chlorbutyl und die Bildung des Glutarsäureimids gab einen Aufschluss über die Art der Zersetzung. Dieselbe konnte nur so verlaufen sein, dass, während die Hälfte Chlorbutyl überdestillirte, die andere Hälfte mit dem aus dem vorübergehend sich bildenden Glutarsäureamid mit grosser Leichtigkeit entweichenden Ammoniak in Wechselwirkung trat und salzsaure Aminbasen bildete.

Um die Entstehung derselben zu constatiren, wurde der in Benzol unlösliche Rückstand mit Natronlauge destillirt, das Destillat, welches nach Aminbasen roch, in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde zur Trocknen verdampft und die Salzmasse in Alkohol, worin sie zum grössten Theil löslich war, aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Das so gewonnene Platinsalz zeigte unter dem Mikroskop verschiedenartige Krystalle, so dass es ein Gemisch verschiedener Salze war. Es wurde deshalb von einer Analyse Abstand genommen, da es fast selbstverständlich ist, dass sich Mono-, di- und tributylamin gleichzeitig gebildet haben mussten. Zu einer Trennung der Basen reichte aber das Material bei weitem nicht aus

Da das bisher unbekannte Glutarsäureamid nach dieser sonst so bequemen Methode nicht zu erhalten war, hatte ich es auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Glutarsäure darzustellen gesucht und gefunden, dass es auch auf diesem Wege nicht gelingt es in reinem Zustand zu gewinnen, weil es gar zu leicht in das Imid übergeht. Ich habe stets nur Gemische von Amid und Imid erhalten.

---

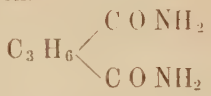
[1]) Gazzetta chimica italiana 12, 281.

Eine Analyse gab folgende Zahlen: 47,53 % C 8,16 % H und 20,86 % N, während dem Amid $C_5 H_{10} N_2 O_2$ 46,15 % C 7,69 % H und 21,54 % N zukommen.

Endlich ist es mir gelungen, aus dem Imidoäther auf folgende Weise das Amid darzustellen.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak.

Salzsaurer Glutarimidoaethyläther wurde in wenig starker Ammoniakflüssigkeit gelösst und in einem gut verschlossenem Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es hatten sich nach einigen Wochen am Boden des Gefässes Krystalle ausgeschieden, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängender Flüssigkeit befreit und im Exsiccator getrocknet wurden. Dieselben wurden ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen.



Analyse:

1. 0,2378 gr Sbst. gaben 0,4076 gr CO_2 und 0,171 gr H_2O = 0,11116 gr C = 46,74 % C und 0,019 gr H = 7,99 % H.
2. 0,1698 gr Sbst. gaben bei T = 15° und 759 mm B. 31,3 cbm N = 0,03661161 gr N = 21,62 % N.

Theorie		Versuch	
		I.	II.
C_5 = 60	= 46,15	46,74	—
H_{10} = 10	= 7,69	7,99	—
N_2 = 28	= 21,54	—	21,62
O_2 = 32	= 24,62	—	—
130	100,00		

Trotzdem jede Temperaturerhöhung vermieden war, scheint dasselbe doch Spuren von Imid zu enthalten, weshalb der Kohlenstoff zu hoch gefunden wurde.

Das Glutarsäureamid, welches am bequemsten nach dieser Methode dargestellt werden kann, bildet harte, zusammenhängende Krystalle, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich sind.

Bei 176° schmelzen sie unter bedeutender Ammoniakentwickelung.

Die Reaktion war nach der für die Imidoäther charakteristischen Weise verlaufen nach folgender Gleichung:

$$C_3H_6\left(C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ O\,C_2H_5\end{matrix}\right)_2 2HCl + 2NH_4OH = C_3H_6(CO\,NH_2)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5OH$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Zur Darstellung des salzsauren Glutaramidins wurde der fein zerriebene salzsaure Glutarimidoäthyläther in kleinen Portionen nach und nach in eine absolut alkoholische Lösung von Ammoniak eingetragen und zur Vermeidung der bei der Reaktion entstehenden Erwärmung durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Der salzsaure Imidoäther löste sich theilweise auf, gleichzeitig aber schieden sich Krystalle aus, die unschwer sich als Salmiak erkennen liessen. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Nun zeigte sich die ausgeschiedene Krystallmasse stark vermehrt und dem Aussehen nach nicht mehr als lediglich aus Salmiak bestehend. Es wurde deshalb die Masse schwach erwärmt, um den wenig löslichen Salmiak zu trennen von dem leichter löslichen Amidinsalz. Nachdem beim Erkalten noch etwas Salmiak sich abgeschieden hatte, der durch schnelle Filtration beseitigt wurde, krystallisirte aus der Lösung ein Salz in derben zu Büscheln vereinigten Blättchen, welches in der Analyse sich jedoch nicht als das erwartete Amidinsalz, sondern als eine, wie es scheint, constante Verbindung von einem Molekül salzsauren Glutaramidin und einem Molekül salzsauren Glutarimidin bestehend sich erwies.

Analyse.

1. 0,1188 gr Sbst. verbrauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 10 cbm = 0,0355 gr Cl = 29,88 % Cl.
2. 0,1062 gr Sbst. verbr. 9 cbm = 0,03195 Cl = 30,08 % Cl.
3. 0,101 gr Sbst. verbr. 8,5 cbm = 0,030175 Cl = 29,87 % Cl.
4. 0,1675 gr Sbst. gaben 0,2134 CO_2 = 0,0582 gr C = 34,87 % C und 0,1118 gr H_2O = 0,01242 gr H_2 = 7,41 % H.

5. 0,1962 gr Sbst. gaben 0,2524 gr CO_2 = 0,06883 gr C = 35,08 % C und 0,1260 gr H_2O = 0,0140 H = 7,13 % H.
6. 0,1919 gr Sbst. gaben 0,2449 CO_2 = 0,0668 gr C = 34,81 % C und 0,1236 gr H_2O = 0,01373 H = 7,15 % H.
7. 0,1625 gr Sbst. gaben bei T = 20° und 773 mm B 39,3 cbm N = 0,04586554 gr N = 28,22 %.

Diese Zahlen, welche aus Substanz verschiedener Darstellung erhalten worden waren, stimmen nur für einen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}N_7Cl_3$

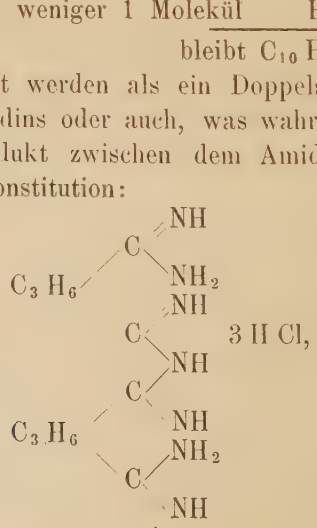
Theorie.			Versuch.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{10} = 120	= 34,43	C =	—	—	—	34,87	35,08	34,81	—
H_{24} = 24	= 6,89	H =	—	—	—	7,41	7,13	7,15	—
N_7 = 98	= 28,12	N =	—	—	—	—	—	—	28,22
Cl_3 = 106.5	= 30,56	C =	29.88	30.08	29.87	—	—	—	—
348,5	100,00								

Dass die Analysen keine vollständige Uebereinstimmung mit den durch Rechnung ermittelten Zahlen ergaben, darf nicht auffallen, da die Substanz im rohen Zustand analysirt werden musste und nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte.

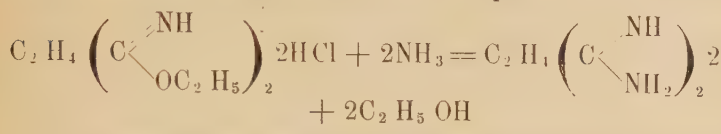
Eine Verbindung $C_{10}H_{24}N_7Cl_3$, welche zwei Molekülen salzsauren Amidins weniger einem Molekül Salmiak entspricht:

2 Molekül $C_5H_{14}N_4Cl_2$ = $C_{10}H_{28}N_8Cl_4$
weniger 1 Molekül H_4NCl
bleibt $C_{10}H_{24}N_7Cl_3$

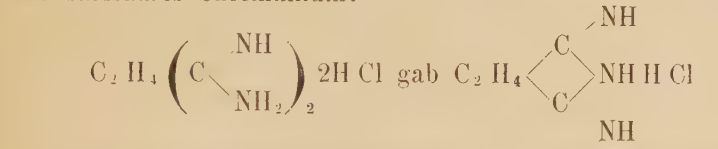
könnte aufgefasst werden als ein Doppelsalz des salzsauren Amidins und Imidins oder auch, was wahrscheinlicher ist, als ein Zwischenprodukt zwischen dem Amidin- und Imidinsalz von folgender Konstitution:



welches ich mit Glutariamidinimidinsalz bezeichnen möchte. Es war zu erwarten, dass das Glutaramidinsalz sich ähnlich verhalten würde wie das Succinamidinsalz. Letzteres entsteht, wie Pinner[1]) gefunden hat, in reinem Zustand bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren Succinimidoäther bei gewöhnlicher Temperatur:



Es zersetzt sich aber beim Umlösen aus Wasser in Salmiak und salzsaures Succinimidin:



Mir ist es bei gleicher Behandlung nicht gelungen, reines Imidinsals der Glutarreihe darzustellen.

Wie oben erwähnt, entsteht durch alkoholisches Ammoniak aus salzsaurem Glutarimidoäthyläther das besprochene Zwischenprodukt $C_{10}H_{24}N_7Cl_3$. Löst man dieses in Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, so beobachtet man beim Verdunsten der Lösung die Abspaltung von Salmiak. Allein eine Trennung desselben vom Imidinsalz ist nicht ausführbar, weil dasselbe in Wasser noch leichter, in Alkohol ebenso schwer löslich als Salmiak zu sein scheint. Dass thatsächlich durch Wasser allmählig das Amidinsalz zu Imidinsalz zersetzt wird, kann auch daraus erschlossen werden, dass auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung bei genügender Concentration ein Niederschlag entsteht, der unter dem Mikroskop ausschliesslich aus Platinsalmiak bestehend sich erweist; allmählig scheiden sich neben den charakteristischen Würfeln und Octaeder des Platinsalmiaks wenige lange flache Prismen aus, welche vollkommen das Aussehen des später zu beschreibenden Platinsalzes des salzsauren Amidins besitzen.

[1]) Berichte d. chem. Ges. XVI. 362.

Dass nun der Platinsalmiak nicht etwa durch Zersetzung eines Theils des Amidins entstanden, sondern durch völligen Zerfall des Imidins, ergiebt sich daraus, dass die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Platinsalz Glutarsäure enthielt, welche durch Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen der ätherischen Lösung leicht am Schmelzpunkte erkannt werden konnte. Auch das Succinimidin zerfällt auf Zusatz von Platinchlorid in Platinsalmiak und Bernsteinsäure.

Die Verbindung $C_{10} H_{24} N_4 Cl_2$ in wässeriger Lösung mit Aether ausgeschüttelt liefert aber keine Glutarsäure.

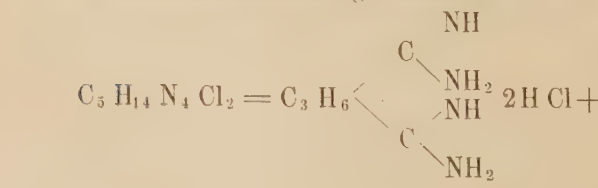
Dagegen ist es mir gelungen, das salzsaure Glutaramidin aus der Mutterlauge des Zwischenproduktes darzustellen. Wird nämlich das alkoholische Filtrat abgedampft und der fast trockene Rückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen, so scheiden sich nach wochenlangem Stehen aus der syrupartigen Flüssigkeit grosse rhombische Krystalltafeln aus, welche beim versuchten Umkrystallisiren sich zersetzten. An denselben konnte man mit der Lupe deutlich kleine Würfel sitzend bemerken. Die Analyse musste deshalb mit nicht ganz reinem Material ausgeführt werden.

Analyse.

0,4235 gr Sbst. verloren erst im Essiccator, dann bei 100° getrocknet 0,037 gr an Gewicht = 8,74 % berechnet für ein Mol. Krystallwasser 8,22 % gefunden 8,74 %.

1. 0,1292 gr der wasserfreien Sbst. gaben 0,1450 CO_2 = 0,03955 Cl_2 = 30,61 % C und
   0,0845 H_2O = 0,0094 gr H = 7,27 % H.
2. 0,138 gr verbrauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 13,1 cbm = 0,046505 gr Cl = 33,70 % Cl.
6. 0,0914 gr Sbst. verbrauchten 8,8 cbm = 0,03124 gr Cl = 34,18 % Cl.

Die Zahlen stimmen einigermassen auf die Formel:



Theorie		Versuch.		
		I.	II.	III.
$C_5 = 60 = 29,85$		30,61	—	—
$H_{14} = 14 = 6,97$		7,27	—	—
$N_4 = 56 = 27,86$		—	—	—
$Cl_2 = 71 = 35,32$		—	33,70	34,18
201	100,00			

+ 1 Mol. H_2O

berechnet	gefunden
8,22 %	8,74 %

Die Krystalle schmelzen wasserhaltig bei 79° wasserfrei bei 189°, sind ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich und können aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz einer Spur Wasser durch Aether in Form von Blättchen ausgeschieden werden. Die zweite Chlorbestimmung ist mit solchen Blättchen ausgeführt worden.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten wässerigen Lösung erhält man neben geringen Mengen Platinsalmiak flache gelbe Prismen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich sind und unter Zersetzung bei 214° schmelzen.

Platinbestimmung:

0,3356 gr Sbst. hinterliessen nach dem Glühen
0,1215 gr Platin = 36,20 %

berechnet für	gefunden
$(C_5 H_{14} N_4 Cl_2) Pt Cl_4$	
= 36,19 %	36,20 %

Stickstoffbestimmung:

0,3678 gr gaben bei T = 20,5° und B = 756 mm 34,7 cbm
N = 0,039388 gr N = 10,71 % N

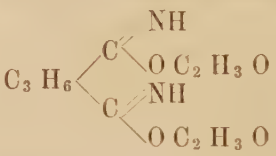
berechnet für	gefunden
$(C_5 H_{14} N_4 Cl_2)_2 Pt Cl_4$	
N = 10,42 %	10,71 %

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der verdünnten Lösung des Amidinsalzes erhält man nach gehöriger Concentration ausschliesslich Platinsalmiak, so dass also eine vollkommene Zersetzung eingetreten sein muss.

Wie zu erwarten war, konnte das freie Amidin durch Zusatz von Natronlauge zu dem salzsauren Salz desselben nicht gewonnen werden, weil sich Ammoniak abspaltete.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glutaramidin.

Aequivalente Mengen von salzsaurem Glutaramidin und frisch geschmolzenem essigsaurem Natrium wurden kurze Zeit mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig zum schwachen Sieden erhitzt. Nachdem die Masse erkaltet, wurde sie in heissem Wasser gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Krystallnadeln aus, welche wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Analyse ergab, dass ein Körper:



Glutarimidoacetat entstanden war.

Analyse.

1. 0,1581 gr Sbst. geben bei T = 16° und 767 mm B 18,1 cbm N = 0,021302 gr N = 13,47 % N.
2. 0,1688 gr Sbst. gaben 0,3114 gr CO_2 = 0,08493 gr C = 50,21 % C und 0,1014 gr H_2O = 0,01127 gr H = 6,67 % H.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_9	= 108	= 50,48	—	50,21
H_{14}	= 14	= 6,54	—	6,67
N_2	= 28	= 13,08	13,47	—
O_4	= 64	= 29,90	—	—
	214	100,00		

Die unerwartete Bildung des Glutarimidoacetats statt einer Acetylverbindung bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salzsaures Amidin hat Luckenbach[1]) beobachtet, als er auf salzsaures Phenylacetamidin Essigsäureanhydrid und essigsaures Natrium einwirken liess.

[1]) Inaugural-Dissertation. Freiburg.

Die Reaktion muss nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

$$C_3H_6\left(C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right)_2 + 2(C_2H_3O)_2O = C_3H_6\left(C\begin{matrix}NH\\O\,C_2H_3O\end{matrix}\right)_2 + 2\,C_2H_3O\,NH_2.$$

Das Glutarimidoacetat bildet kleine glänzende Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, ebenso in Alkohol löslich und in Aether unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 210—211°.

Die Imidoacetate werden gewöhnlich aus Imidoäther und Essigsäureanhydrid erhalten. Das Glutarimidoacetat konnte jedoch aus Glutarimidoäther nicht gewonnen werden, da die ganze Reaktionsmasse verharzt zu sein schien.

Einwirkung von primären Aminbasen auf salzsauren Glutarimidoäthyläther.

In einer absolut alkoholischen Lösung von vier Molekülen Methylamin wurde allmählig 1 Molekül salzsaurer Glutarimidoäthyläther gelöst und acht Tage sich selbst überlassen. Da sich danach aus der Flüssigkeit nichts Krystallinisches ausgeschieden hatte, wurde dieselbe im Exsiccator im luftverdünnten Raum zur Trockne gebracht. So entstand eine Krystallmasse, die leicht als ein Gemenge verschiedener Substanzen erkannt werden konnte, aus welcher aber ein reines Produkt zu isoliren nicht möglich war. Es wurde deshalb das Platindoppelsalz dargestellt, durch fällen der wässerigen Lösung des Gemisches mit Platinchlorid. Hierbei schied sich ein in schönen Tafeln krystallisirendes Salz aus, welches sich jedoch durch die Analyse als das von Lüdecke[1]) schon beschriebene Methylaminplatindoppelsalz $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$ erwies

berechnet: C = 5,09 % H = 2,54 % N = 5,94 %
gefunden: C = 5,39 % H = 2,63 % N = 6,22 %.

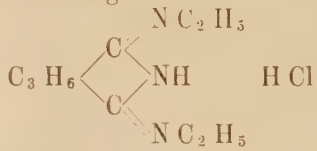
Aus der eingedampften Lösung schieden sich ebenfalls noch dieselben Krystalle ab, während Aether aus dem Rückstand

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1880, 511.

Glutarsäure löste, so dass angenommen werden muss, dass sich das gebildete substituirte Glutarimidinsalz mit Platinchlorid, analog der Zersetzung von Dimethylsuccinimidin[1]), zersetzt hat.

In der Hoffnung, dass Aethylamin zu einem Resultate führte, wurde in derselben Weise, wie oben angegeben, der salzsaure Glutarimidoäthyläther der Einwirkung von Aethylamin ausgesetzt. Aber auch bei diesem hinterblieb nach dem Abdunsten ein Krystallgemisch von kleinen Nädelchen und dünnen Blättchen, die nicht getrennt und gereinigt werden konnten. Es gelang aber ein Platinsalz darzustellen.

Die ganz concentrirte wässerige Lösung der Masse wurde mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich sehr bald ein Platinsalz aus, welches sofort von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Lösung befreit und schnell im Exsiccator im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse liess dasselbe als ein Platindoppelsalz einer Verbindung:



eines Diäthylglutarimidins erkennen.

Analyse.

1. 0,1976 gr Sbst. gaben 0,2086 CO_2 = 0,056891 gr C = 28,79 % C und 0,0887 gr H_2O = 0,009854 gr H = 4,98 % H.
2. 0,1702 gr Sbst. gaben bei T = 15,5° und 756 mm B. 16,8 cbm N = 0,019527 gr N = 11,47 % N.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{18} =	216 =	29,05	28,79	—
H_{36} =	36 =	4,84	4,98	—
N_6 =	84 =	11,30	—	11,47
Cl_6 =	213 =	28,65	—	—
Pt =	194,5 =	26,16	—	—
	743,5	100,00		

[1]) Ber. d. chem. Ges. XVI, 1655.

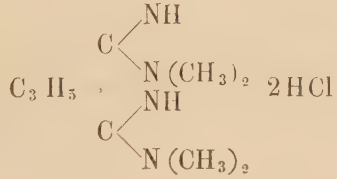
Das Platinsalz bildet kleine gelbrothe Krystalle, die bei 179 – 180° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung zersetzt sich jedoch sehr bald und man erhält Aethylaminplatinchlorid und Glutarsäure, analog der Methylverbindung, nur scheint bei letzterer die Zersetzung so schnell zu gehen, dass es nicht möglich ist das Platindoppelsalz zu fassen.

Es ist also bei der Einwirkung von Aethylamin auf salzsaure Glutarimidoäthyläther kein tetraäthylirtes Amidin, sondern lediglich Diäthylimidinsalz entstanden. Diese Reaktion ist der von Pinner bei der Einwirkung von Methylamin auf Succinimidoäther beobachteten analog. Hierbei enstand ebenfalls nur salzsaures Dimethylsuccinimidin, das sich mit Platinchlorid in Methylaminplatinchlorid und Bernsteinsäure spaltet.

Einwirkung von secundären Aminbasen auf salzsauren Glutarimidoäthyläther.

Ein Molekül salsaures Glutarimidoäthyläther wurde allmählich in eine absolut alkoholische Lösung von drei Molekülen Dimethylamin eingetragen. Derselbe löste sich unter Wärmeentwickelung sehr bald auf.

Es war anzunehmen, dass, da die NH, die Imidgruppe, nicht verändert werden konnte, assymmetrisches Tetramethylglutaramidin entstünde von der Formel:



nach der Gleichung:

$$C_3H_6(C\,NH\,O\,C_2H_5)_2\,2H\,Cl + 2NH(CH_3)_2$$
$$= C_3H_6[C\,NH\,N(CH_3)_2]_2\,2H\,Cl + 2C_2H_5OH,$$

nach welcher Reaktion die assymmetrischen Dialkylirten Amidine erhalten worden sind.

Die Reaktion verlief jedoch, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte wesentlich anders.

Nach [illegible] Stehen wurde die klare Lösung von [illegible] Dimethylanin und Alkohol durch Destillation befreit und der ölartige Rückstand, da er selbst im luftverdünnten Raum nicht krystallinisch abschied, mit dem gleichen Volum Aether versetzt. Es schieden sich kleine glänzende Krystallchen aus, die sich durch starkes Abkühlen der Flüssigkeit in einer Kältemischung vermehrten. Dieselben wurden durch Absaugen getrennt und an ihrem Schmelzpunkt und andere Eigenschaften als Dimethylaminchlorhydrat erkannt. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit mehr Aether versetzt, liess ein am Boden sich ansammelndes Oel sich abscheiden, welches, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid gefällt wurde. Nach kurzer Zeit krystallisirten [illegible] ziegelrothe Krystalle aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt analysirt wurden.

Analyse.

1. [illegible] gr Substanz gaben bei T = 13,5° und 757 mm B 19,6 cbm N = 0,0230202 gr N = 11,35 % N.

2. [illegible] gr Substanz gaben 0,524 gr CO_2 = 0,0883363 gr C = 28,73 % C und 0,1416 gr H_2O = 0,015733 gr H = 5,11 % H

und hinterliessen im Schiffchen

0,0815 gr. Pt = 26,50 % Pt.

3. [illegible] gr Substanz nach dem Glühen 0,0661 gr Pt = 26,32 % Pt.

Diese Zahlen stimmen nur auf eine Verbindung

$C_{18}H_{38}N_6Cl_8Pt$ d. i. $(C_9H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$

	Theorie		Versuch	
		I.	II.	III.
C_{18} =	216 = 29,05	—	28,73	—
H_{38} =	36 = 4,84	—	5,11	—
N_6 =	84 = 11,30	11,35	—	—
Pt =	194,5 = 26,16	—	26,50	26,32
Cl_8 =	213 = 28,65	—	—	—
	743,5 100,00			

Dieses Platinsalz bildet dunkelrothe compacte aneinandergelagerte [illegible] Krystalle, die bei 190° anfangen sich dunkler zu färben und bei 210° unter vollständiger Zersetzung

sich schwärzen. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Für die in dem Platindoppelsalz enthaltene Base berechnet sich folgende Formel: $C_9H_{17}N_2$, während dem asymmetrischen Tetramethylglutaramidin die Formel $C_9H_{18}N_2$ zukommt. Letztere enthält 1 Molekül NH_3 mehr und muss also bei der Bildung eine Verbindung $C_9H_{17}N_2$ aus Glutarimidoäthyläther und Dimethylaminammoniak sich abgespalten haben, die Reaktion also nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$C_3H_6(C\,NH\,O\,C_2H_5)_2\,2HCl + 3(CH_3)_2NH = NH(CH_3)_2HCl + 2\,C_2H_5OH + NH_3 + C_9H_{17}N_2HCl.$$

In der That konnte bei einem zweiten, in grösserem Masse angestellten Versuche, das Entweichen von Ammoniak nachgewiesen werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Reaktionsflüssigkeit in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt und das entweichende Gas in einem WOLF'schen Absorptionsapparat, welcher mit verdünnter Salzsäure gefüllt war, aufgefangen. Nach dem Abdampfen der letztern entstanden die bekannten federförmigen Chlorammoniumkrystalle und mit Platinchlorid gefällt die charakteristischen kleinen Würfel und Oktaeder des Platinsalmiaks.

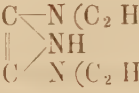
Eine solche Abspaltung von Ammoniak beobachtete Pinner[1], als er auf salzsaurem Formimidoäther Diaethylamin einwirken liess. Er erhielt nämlich ausser dem erwarteten asymmetrischen Formamidin:

$$CH\begin{cases} NH \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases} HCl$$

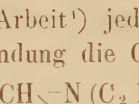
eine Base von der Zusammensetzung nur $C_{10}H_{21}N_3$, deren salzsaures Salz ebenfalls ölförmig erhalten werden konnte und als Platindoppelsalz bestimmt werden musste. Diese Verbindung war von dem Tetraäthylformamidin in sofern verschieden, als dieselbe ein Molekül Ammoniak weniger enthielt als zwei Moleküle des letzteren.

[1]) Ber. d. chem. Ges. XVI. 1651.

Eine Erklärung, in welcher Weise die Abspaltung erfolgt, war jedoch mit einiger Schwierigkeit verbunden. Er nahm zuerst an, dass das Ammoniak sich auf Kosten des Wässerstoffs der Methenylgruppe sich bilde und ein Körper entstehe von der Zusammensetzung:

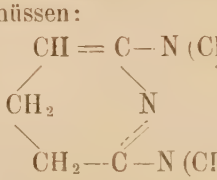


In einer späteren Arbeit[1]) jedoch ist fast sicher nachgewiesen, dass der Verbindung die Constitution:



zukommt.

Wird nun dieser Abspaltung von Ammoniak analog diejenige aus Glutarimidoäthyläther und Dimethylamin angenommen, so würde für den Körper $C_9 H_{17} N_3$ folgende Constitutionsformel aufgestellt werden müssen:



eine Verbindung, welche aufzufassen ist als ein Pyridindihydrür, in dem zwei Wasserstoffatome durch je ein Molekül des Dimethylaminrestes ersetzt ist, also ein Tetramethyldiamidopyridindihydrür.

Es wurde versucht die Richtigkeit dieser Annahme durch später angeführte Reaktionen zu beweisen d. h. ein schon bekanntes Pyridinderivat aus dieser Verbindung zu erhalten, was jedoch wie gleich vorausgeschickt werden soll, bis jetzt noch nicht gelungen ist, da dieselbe nicht sehr widerstandsfähig gegen Reagentien zu sein scheint.

Einen Hauptanhaltspunkt für die Annahme, dass ein Pyridinderivat vorliegt, bietet der alkaloidähnliche Charakter der Substanz, vor allem der intensiv bittere Geschmack derselben.

Um zu sehen, ob die Reaktion mit andern secundären Aminbasen in derselben Weise verläuft und um zu einem vielleicht

[1]) Ber. d. chem. Ges. XVII, 181.

krystallisirten Salz zu gelangen, liess ich auch Diaethylamin und Dipropylamin auf salzsaurem Glutarimidoäthyläther einwirken und fand, dass dieselbe ganz analog derjenigen mit Dimethylamin vor sich geht. Aber auch bei diesen Aminbasen wurden nur ölige Produkte erhalten, mit denselben Eigenschaften und demselben bittern Geschmack. Das Platindoppelsalz der Tetraäthylbase stellt ziemlich lange prismatische dunkelrothe Nadeln dar, die bei 141° schmelzen, in ihrer Löslichkeit der Methylbase ähnlich sind.

Platinbestimmung:

0,0728 gr Sbst. hinterliessen nach dem Glühen 0,0168 gr Pt = 23,07 % Pt

berechnet	gefunden
$(C_{13}H_{25}N_3HCl)_2PtCl_4 = 855,5$	
Pt = 22,74 %	23,07 %.

Das Platindoppelsalz der Tetrapropylbase bildet röthlichgelbe kleine Kryställchen, die ebenso wie vorige löslich sind und bei 178° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2327 gr Sbst. gaben bei T = 13,5° und 756 mm B 17,1 cbm N = 0,02005659 gr N = 8,62 % N

berechnet	gefunden
$(C_{17}H_{33}N_3HCl)_2PtN = 967,5$	
N = 8,68 %	8,62 %

Einwirkung von Brom auf tetrapropyldiamidopyridindihydrür.

Einen Versuch durch Addition von Brom, ein Produkt zu erhalten, welches durch Anlagern der Bromatome an die mit doppelter Bildung vorhandenen Kohlenstoffatome entstanden wäre, war von negativem Erfolg. Es entstand zwar ein Bromprodukt, welches sich jedoch als ein Perbromid erwies.

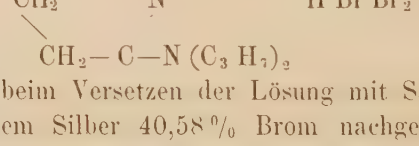
Die in Wasser gelöste salzsaure Propylbase wurde so lange mit Bromwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, letzterer abfiltrirt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass drei Atome Brom in die Verbindung eingetreten waren.

Analyse.

1. 0,1025 gr Sbst. gaben mit Aetzkalk geglüht und mit Ag NO_3 gefällt 0,1125 gr Ag Br = 46,70 % Br.
2. 0,2187 gr Sbst. gaben bei T = 12° und 742 mm B 15,8 cbm N = 0,01830588 gr N = 8,37 % N.
3. 0,1444 gr Sbst. gaben 0,2053 gr CO_2 = 0,05599 gr C = 38,77 % C u. 0,0862 gr H_2O = 0,009578 gr H = 6,62 % H.

	Theorie		Versuch	
		I.	II.	III.
C_{17} = 204	= 39,23	—	—	38,77
H_{34} = 34	= 6,54	—	—	6,62
N_3 = 42	= 8,08	—	8,37	—
Br_3 = 240	= 46,15	46,70	—	—
520	100,00			

Die leichte Entstehung dieses Körpers ebenso wie das äusserst leichte Entweichen alles Broms beim Behandeln mit Säuren, spricht für eine einfache Addition von Brom unter Bildung eines Perbromids:



So wurden beim Versetzen der Lösung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber 40,58 % Brom nachgewiesen und trotz des Silbernitrats deutlich Brom durch den Geruch wahrgenommen. Das Perbromid stellt röthlichgelbe lange Nadeln dar, die in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 86°.

Durch längeres Erhitzen der salzsauren Base mit Brom in einer Chloroformlösung entsteht ebenfalls das ebenbeschriebene Perbromid.

Im geschlossenen Rohr mit Brom auf 100° erhitzt, wurde das Salz zerstört und konnte nur aus dem sehr dunkelgefärbten und verharzten Produkt Bromammonium mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Zur Gewinnung eines Dihydropyridins durch Abspaltung der Amingruppen wurde die salzsaure Propylbase eines Theils

mit Salzsäure, andern Theils mit Natronlauge gekocht. Bei beiden Versuchen erfolgte jedoch Spaltung der Substanz. Ich konnte nur Ammoniak, Dipropylamin und Glutarsäure nachweisen. Dieselbe Zersetzung erlitt die salzsaure Base beim Reduciren, sowohl mit Zinn und Salzsäure, als auch mit Alkohol und Natrium. Offenbar zerlegt sich dieselbe, bevor der Wasserstoff sich anzulagern vermag, um ein entsprechendes Piperidinderivat bilden zu können. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure scheint die Base nicht zu zersetzen, jedoch auch kein Nitroprodukt zu liefern, und war es mir bis jetzt nicht möglich aus dem entstandenen Gemenge einen reinen Körper zu isoliren.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit ist im Wintersemester 87/88 und im Sommersemester 88 im chemischen Laboratorium der Königlichen thierärztlichen Hochschule ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Pinner für das mir erwiesene Wohlwollen und seine mir bei meinen Studien im reichsten Maasse zu Theil gewordene Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten Dr. W. Will fühle ich mich für seine freundliche Theilnahme zu grossem Danke verpflichtet.

VITA.

Natus sum Rudolfus Dietz die 26 m. Martis anno 1861 in urbe Neuwied provinciae Rhenanae patre Carolo, matre Paulina e gente Wittich, quos adhuc superstites justa vereor pietate. Fidem profiteor evangelicam. Gymnasia frequentavi Neuwiedense et Weilburgense; quo relicto, postquam in artem pharmaceuticam sex per annos incubui anno h. s. LXXXIV numero civium Universitatis Friedericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum. Studiis praecipue chemicis botanicis physicis operam navavi sed et studiis rerum historicarum per paululum tempus inservire animus duxit. Interfui scholis virorum clarissimorum Christiani et Eichler beate memoriae sed et Gabriel, Garke, de Hofmann, Löwenfeld, Pinner, Schotten, Tschirsch, Will.

Quibus omnibus viris de me egregie meritis non possum quin hoc loco gratias agam quam maximas, praecipue vero Adolpho Pinner et Willelmo Will, qui in experimentis chemicis summa me liberalitate atque humanitate adjuvare non desierunt.